

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-097461

(43)Date of publication of application : 02.04.2002

(51)Int.Cl.

C09K 5/08
C23F 11/16

(21)Application number : 2001-192689 (71)Applicant : FLEETGUARD INC

(22)Date of filing : 26.06.2001 (72)Inventor : HUDGENS R DOUGLAS

(30)Priority

Priority number : 2000 611413 Priority date : 06.07.2000 Priority country : US

(54) ANTI-FREEZE COMPOSITION FOR ENGINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a coolant composition and to provide a method for reducing corrosion relating to a coolant composition.

SOLUTION: The anti-freeze composition can be added to water or other appropriate coolants in a cooling apparatus in order to lower the freezing point of the coolant and suppress the corrosion of a metal component related to the cooling apparatus. This anti-freeze composition is not limited to, but particularly suitable for the case when hard water is used. The anti-freeze composition comprises an organic acid component comprising adipic acid, and at least one among benzoic acid, one or more 9-12C dicarboxylic acids and salts of these acids. The anti-freeze composition also contains other anticorrosive additives and various buffering agents.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-97461

(P2002-97461A)

(43) 公開日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	7-コード* (参考)
C 0 9 K 5/08		C 2 3 F 11/18	4 K 0 6 2
C 2 3 F 11/16		C 0 9 K 5/00	F

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-192689 (P2001-192689)

(22) 出願日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(31) 優先権主張番号 09/611413

(32) 優先日 平成12年7月6日 (2000.7.6)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 594110468

フリートガード・インコーポレーテッド

Fleetguard inc.

アメリカ合衆国テネシー州32717, ナッシ

ユヴィル, ビーエヌエイ・コーポレート・

センター 100, スイート 500

(72) 発明者 アール・ダグラス・ハジェンス

アメリカ合衆国テネシー州38506, クック

ビル, スカイライン・ドライブ 1250

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エンジン不凍液組成物

(57) 【要約】

【課題】 冷却液組成物を改良し、また冷却液組成物に関連する腐食を低減する方法を提供する。

【解決手段】 不凍液組成物は冷却液の凝固点温度を下げ、そして冷却装置に関連する金属成分の腐食を抑制するために、冷却装置における水又は他の適当な冷却液に添加できる。この不凍液組成物は、限定はされないが、硬水を使用する場合に、特に好適する。この不凍液組成物はアジピン酸を含み、また安息香酸及び1又はそれ以上のC₂~C₁₂ジカルボン酸又はこれらの酸の塩の少なくとも1つを含む有機酸成分を含む。この不凍液組成物はまた他の耐食性添加剤及び種々の緩衝剤を含む。

(2)

特開2002-97461

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アジピン酸を含み、また安息香酸及びC₈～C₁₈脂肪酸ジカルボン酸の少なくとも1つを含む有機酸成分又はその塩；モリブデン酸塩を含み、またメルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、亜硝酸塩、硝酸塩、及びケイ酸塩の少なくとも1つを含む耐食性添加剤；ホウ酸塩、又はリン酸塩の少なくとも1つのナトリウム塩を含む緩衝液成分；及び凝固点降下剤：を含むエンジン冷却液組成物。

【請求項2】 前記アジピン酸又はその塩は、遊離酸として測定され、そして冷却液組成物の合計重量に基づいて、約0.1重量％～約5重量％の量で含有される請求項1記載の冷却液組成物。

【請求項3】 遊離酸として測定され、そして冷却液組成物の合計重量に基づいて、約0.5重量％～約10重量％の有機酸成分を含有する請求項1記載の冷却液組成物。

【請求項4】 安息香酸及びC₈～C₁₈脂肪酸ジカルボン酸は、遊離酸として測定され、そして冷却液組成物の合計重量に基づいて、約0.5重量％～約5重量％の量で含有される請求項1記載の冷却液組成物。

【請求項5】 約7.5～約11pH単位のpH水準を有するように供給される請求項1記載の冷却液組成物。

【請求項6】 液体濃縮物として供給される請求項1記載の冷却液組成物。

【請求項7】 内燃機関冷却装置用のすぐ使用できる配合物として供給される請求項1記載の冷却液組成物。

【請求項8】 アジピン酸、安息香酸及び少なくとも1つのC₈～C₁₈脂肪酸ジカルボン酸を含む有機酸成分又はその塩；モリブデン酸塩、亜硝酸塩、硝酸塩、ケイ酸塩を含み、またメルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、又はトリルトリアゾールの少なくとも1つを含む耐食性添加剤；ホウ酸塩；及び凝固点降下剤：を含む請求項1記載の組成物。

【請求項9】 アジピン酸、安息香酸及び少なくとも1つのC₈～C₁₈脂肪酸ジカルボン酸から成る有機酸成分又はその塩；モリブデン酸塩、亜硝酸塩、硝酸塩を含み、またメルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、又はトリルトリアゾールの少なくとも1つを含む耐食性添加剤；リン酸塩；及び凝固点降下剤：を含む請求項1記載の組成物。

【請求項10】 約0.1重量％～約0.5重量％のアジピン酸、

セバシン酸、ドデカン二酸、及びその混合物から成る群から選ばれた約1.0重量％～約2.0重量％の脂肪酸ジカルボン酸、

約0.5重量％～約0.5重量％の亜硝酸塩、

約0.5重量％～約0.5重量％の硝酸塩、

約0.5重量％～約0.5重量％のモリブデン酸塩、

約0.5重量％～約0.5重量％のケイ酸塩、

約0.1重量％～約0.5重量％のメルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、又はトリルトリアゾールの少なくとも1つ、

約0.1重量％～約0.5重量％のホウ酸塩及びリン酸塩の少なくとも1つ、そして約80重量％～約99重量％のエチレングリコール又はプロピレングリコールの少なくとも1つ、

を含む請求項1記載の組成物。

【請求項11】 約0.1重量％～約0.5重量％のアジピン酸、

約1.0重量％～約2.0重量％のセバシン酸、

約0.1重量％～約0.5重量％の少なくとも1つのメルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、又はトリルトリアゾール、

約80重量％～約99重量％のエチレングリコール又はプロピレングリコールの少なくとも1つ、そして任意に

約0.1重量％～約0.5重量％のモリブデン酸塩、

を含む冷却液組成物。

【請求項12】 約0.1重量％～約0.5重量％のアジピン酸、

セバシン酸、ドデカン二酸、及びその混合物から成る群から選ばれた約2.0重量％～約3.0重量％の脂肪酸ジカルボン酸、

約0.5重量％～約2.5重量％の安息香酸、

約0.1重量％～約0.5重量％の亜硝酸塩、

約0.1重量％～約0.5重量％の硝酸塩、

約0.1重量％～約0.5重量％のモリブデン酸塩、

約0.1重量％～約0.5重量％のメルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、又はトリルトリアゾールの少なくとも1つ、そして約80重量％～約99重量％のエチレングリコール又はプロピレングリコールの少なくとも1つ、

から実質的に成る請求項11記載の組成物。

【請求項13】 アジピン酸を含み、また安息香酸及びC₈～C₁₈脂肪酸ジカルボン酸の少なくとも1つを含み、又はこれらの酸の塩を含む有機酸成分；モリブデン酸塩を含み、またメルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、亜硝酸塩、硝酸塩、及びケイ酸塩の少なくとも1つを含む耐食性添加剤；ホウ酸塩又はリン酸塩の少なくとも1つを含む緩衝液成分；及び硬水：を含むエンジン冷却液組成物。

【請求項14】 凝固点降下剤を含む請求項13記載の冷却液組成物。

【請求項15】 前記アジピン酸又はその塩は、遊離酸として測定され、そして冷却液組成物の合計重量に基づいて、約0.1重量％～約5重量％の量で含有される請求項13記載の冷却液組成物。

【請求項16】 遊離酸として測定され、そして冷却液組成物の合計重量に基づいて、約0.5重量％～約10重量％の有機酸成分を含有する請求項13記載の冷却液

(3)

特開2002-97461

3

4

組成物。

【請求項17】 前記安息香酸及び $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸ジカルボン酸又はその塩は、遊離酸として測定され、そして冷却液組成物の合計重量に基づいて、約0.5重量%～約5重量%の量で含有される請求項13記載の冷却液組成物。

【請求項18】 約7.5～約11pH単位のpH水準を有するように供給される請求項13記載の冷却液組成物。

【請求項19】 硬水を含有する循環液体冷却液を有する冷却装置の金属表面の腐食を低減する方法であって、この方法は、

前記液体冷却液に有機酸成分又はその塩及び耐食性添加剤を含む添加剤を添加する工程を含み、

前記有機酸成分は $C_8 \sim C_{18}$ ジカルボン酸と、安息香酸又は $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸ジカルボン酸の少なくとも1つの混合物を含み、前記耐食性添加剤はモリブデン酸塩を含み、またメルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、亜硝酸塩、硝酸塩、及びケイ酸塩から成る群から選ばれる少なくとも1つの化合物を含む前記方法。

【請求項20】 前記液体冷却液は約7.5～約11pH単位のpH水準に維持される請求項19記載の方法。

【請求項21】 前記 $C_8 \sim C_{18}$ ジカルボン酸又はその塩はアルミニウム含有成分の腐食の抑制を高めるのに十分な量を前記 $C_8 \sim C_{18}$ ジカルボン酸又はその塩を含まない液体冷却液に対して添加される請求項19記載の方法。

【請求項22】 前記添加剤はホウ酸塩、リン酸塩、安息香酸塩、及びこれらの混合物から成る群から選ばれる緩衝剤を含む請求項19記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は冷却液組成物に関する。特に、限定はされないが、本発明は燃焼エンジンに用いられる耐食性添加剤を含む冷却液組成物及び冷却装置の成分腐食を抑制する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、冷却液組成物はエチレングリコール又はプロピレングリコール又はそれらの誘導体を用いて調製され、また冷却装置の腐食を抑制及び低減する特定の添加剤を含有する。高性能エンジン、特にヘビーデューティーディーゼルエンジンの出現により、これらのエンジンの増大した構成成分は多量類の材料から製造されて、重量を低下させ、そして効率を向上させるため、特殊な冷却液配合物が望まれている。同様に、これらのエンジン中を流れる冷却液は種々の物質と接触する。一般に、添加剤は1又はそれ以上の選ばれた材料を保護することができるような、特定の利点を提供するために選定される。また添加剤が互いの利点が生じるように選定されることは珍しくはない。冷却液組成物が調製

される特殊性にもかかわらず、大部分の運転者は硬水を冷却装置に注入するため、多くの添加剤に関連する利点が失われる。硬水は冷却装置を最初に満たす時に、又は運転者が冷却装置を使用中に充填する時に添加できる。

【0003】 世界の多くの地域で、冷却装置に使用する適切な水に出会うことは容易ではない。硬水は数多くの鉱物、特にカルシウム、マグネシウム、及び鉄塩を含有する。これらの鉱物は効き目を失わせる原因となり、冷却液組成物の寿命を低下させるであろう。この効き目の損失は1か月に10,000マイルを超えて走行するヘビーデューティーディーゼルトラックに特に有害である。効果のない冷却液組成物はエンジンの寿命を短縮し、冷却装置の内部通路を詰らせ、シリンダーライナーの点食(pitting)及び水ポンプのキャビテーションを発生させ、その結果、エンジンの分解修理の費用が増大する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、上述の問題を考慮すると、冷却液組成物の改良と冷却液組成物に関連する腐食を低減する改良された方法が求められている。本発明はこのような改良を実現し、また多様な利益と利点を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は新規な冷却液組成物、その製法及び用途に関する。本発明の種々の態様は新規で、非自明であり、そして種々の利点を提供する。本発明の保護される本質は添付のクレームによってのみ決定できるが、好ましい態様を以下に簡単に記述する。

【0006】 一つの態様では、本発明は冷却装置に使用できるエンジン冷却液組成物を提供する。このエンジン冷却液組成物は有機酸成分又はその塩を含む。この有機酸成分は $C_8 \sim C_{18}$ ジカルボン酸を含み、そして安息香酸又は $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸ジカルボン酸の少なくとも1つを含む。また前記エンジン冷却液はモリブデン酸塩を含み、またメルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、亜硝酸塩、硝酸塩、及びケイ酸塩の少なくとも1つを含む耐食性添加剤を含み、またホウ酸塩及び/又はリン酸塩の少なくとも1つのナトリウム塩を含む緩衝液成分を含み、そして凝固点降下剤を含む。一つの態様では、前記冷却液組成物の有機酸成分はアジピン酸、安息香酸、そして任意に $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸ジカルボン酸を含む。別の態様では、前記冷却液組成物はモリブデン酸塩、亜硝酸塩、硝酸塩を含み、またメルカプトベンゾチアゾール又はトリルトリアゾールの少なくとも1つを含み、そして緩衝剤を含む。

【0007】 その他の態様では、本発明は有機酸成分又はその塩を含むエンジン冷却液組成物を提供する。この有機酸成分はアジピン酸を含み、また安息香酸及び $C_8 \sim C_{18}$ 脂肪酸ジカルボン酸、又はこれらの酸の塩の少な

(4)

特開2002-97461

5

くとも1つを含み、またモリブデン酸塩を含む耐食性添加剤であって、メルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、亜硝酸塩、硝酸塩、及びケイ酸塩の少なくとも1つを含む耐食性添加剤を含み、またホウ酸塩又はリン酸塩の少なくとも1つを含む緩衝液成分を含み、そして硬水を含む。

【0008】更に別の態様では、本発明は硬水を含有する循環液体冷却液を有する冷却装置の金属表面の腐食を低減する方法を提供する。この方法は前記液体冷却液に添加剤を添加することを含む。この添加剤は有機酸成分又はその塩、耐食性添加剤、及び緩衝剤を含むことができる。前記有機酸成分はC₁~C₁₂ジカルボン酸と、安息香酸又はC₁~C₁₂脂肪族ジカルボン酸の少なくとも1つとを含む混合物を含有できる。前記耐食性添加剤はモリブデン酸塩を含み、またメルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、亜硝酸塩、硝酸塩、及びケイ酸塩から成る群から選ばれる少なくとも1つの化合物を含むことができる。

【0009】その他の目的、特徴、形態、態様、利益、利点は本明細書に含まれる記述および図面から明らかになるであろう。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の原理の理解を増進するために、具体例を示し、またこれを理解するために特定の用語を使用する。しかしながら、本発明の範囲はこれにより限定されないことを理解すべきである。本発明で記述された方法、システム又は装置における変更及び修正、及び本発明の原理の応用は本発明に関連する技術の専門家に容易に実施できるであろう。

【0011】一般に、本発明は、ヘビーデューティディーゼルエンジン、ライトデューティトラック及び乗用車のエンジン冷却液組成物に関する。本発明は更に種々の他の有益な用途、例えば、伝熱の用途、好ましくは水性ベースの、又はアルコールベースの（グリコール類を含む）、又は別の相溶性の伝熱媒体を用いた用途を提供できる。前記冷却液組成物は優れた不凍液能力を有し、従ってエンジン冷却液が凝固又は凍り始める温度を低下させる。好ましい態様において、本発明はC₁~C₁₂ジカルボン酸から成る有機酸成分及び少なくとも1つの別の有機酸を他の耐食性添加剤及び緩衝剤と組合せて含

有し、これにより金属成分の腐食を低減し、そして内装装置の通路の詰りを低減する。ある好ましい態様は意外にも硬水の存在下で耐食性が向上したことを示した。

【0012】本出願で使用される用語の“硬水”は種々の鉱物又は無機塩、特に陽イオンアルカリ金属塩、例えば、カルシウム塩、マグネシウム塩、鉄塩を含有する水として理解される。硬水は一般に、硬度レベルに換算して評価され、この硬度レベルはしばしば百万分率（ppm）で表示される。硬度は種々の商業的に入手できる水テストキット、例えば、Fleetsguard株式会社から商標の

6

Wanter Cとして販売されるテストキットを用いて測定される。水は約170 ppm以上の硬度レベルで硬質であると判断され、また約300 ppm以上の硬度レベルで極めて硬質であると判断される。

【0013】本発明のエンジン冷却液組成物の好ましい組成は、硬水に基づく腐食を低減するために、有機酸、耐食剤、及び緩衝剤の特殊な組合せを含む。これにより薬剤を低濃度で選定できる利点が得られ、有効な耐食性の保護を均等化できる。本発明は冷却液装置に硬水を使用することにより生じる塩の沈澱を低減できる利点が得られる。

【0014】本発明の冷却液組成物は液体濃縮物として、又はすぐ使用できる配合物として、即ち、予め希釈された配合物として供給できる。すぐ使用できる配合物は冷却装置において“そのまま”使用できる。より好ましくは、すぐ使用できる配合物は、容量で、約1部の配合物対約0.4部の水〜約1部の配合物対約1.6部の水の希釈比で水により希釈される。

【0015】本発明のエンジン冷却液組成物は有機酸成分と他の耐食性添加剤を含む。前記有機酸成分は著しい耐食性と共にその他の有益な特性を付与することを理解すべきである。前記有機酸成分はC₁~C₁₂脂肪族ジカルボン酸と、芳香族カルボン酸及びC₁~C₁₂ジカルボン酸又はこれらの酸の塩とから実質的に構成される。前記耐食性添加剤は無機及び有機の薬剤の組合せであってもよい。

【0016】本発明に使用されるC₁~C₁₂脂肪族ジカルボン酸の具体例はマレイン酸、コハク酸、及びアジピン酸を含む。より好ましくは、前記有機酸成分はアジピン酸を含む。C₁~C₁₂脂肪族ジカルボン酸は冷却装置の金属表面の腐食を抑制するのに十分な量で冷却液組成物中に含有される。好ましくは、冷却液組成物は遊離酸として測定され、そして冷却液組成物の合計重量に基づいて、約0.1重量%〜約5重量%の量でC₁~C₁₂脂肪族ジカルボン酸を含有する。より好ましくは、冷却液組成物は約0.1重量%〜約1重量%のアジピン酸を含有し、更に好ましくは、冷却液組成物は約0.1重量%〜約0.5重量%のアジピン酸を含有する。冷却液組成物が少量のアジピン酸を含有する場合、冷却液組成物は、特に冷却液組成物が硬水と組合せられる場合、極めて優れた耐食性を示すことが意外にも判明した。

【0017】また前記有機酸は芳香族カルボン酸を含有できる。好ましくは、芳香族カルボン酸は安息香酸又はその塩を含むように選択される。冷却液組成物は芳香族カルボン酸を遊離酸として含む。冷却液組成物がすぐ使用できる配合物として供給される場合、冷却液組成物は遊離酸として測定され、そして冷却液組成物の合計重量に基づいて、約0.1重量%〜約5重量%の安息香酸又は安息香酸塩を含有する。より好ましくは、冷却液組成物は約0.5重量%〜約2.5重量%の安息香酸又は安息香

(5)

特開2002-97461

7

8

酸塩を含有し、更により好ましくは、冷却液組成物は約0.6重量%～約1.5重量%の安息香酸又は安息香酸塩を含有する。

【0018】また前記有機酸は $C_8 \sim C_{12}$ ジカルボン酸を含有できる。好ましくは、 $C_8 \sim C_{12}$ 脂肪族ジカルボン酸はアゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸(undecanedioic acid)、及びドデカン二酸(dodecanedioic acid)又はその塩を含むように選択される。冷却液組成物は $C_8 \sim C_{12}$ ジカルボン酸を変動量で含む。冷却液組成物がすぐ使用できる配合物として供給される場合、冷却液組成物は遊離酸として測定され、そして冷却液組成物の合計重量に基づいて、約0.1重量%～約5重量%の $C_8 \sim C_{12}$ ジカルボン酸又はその塩を含有する。より好ましくは、冷却液組成物は約0.5重量%～約2.5重量%の $C_8 \sim C_{12}$ ジカルボン酸又はその塩を含有し、更により好ましくは、冷却液組成物は約1.0重量%～約2.0重量%の $C_8 \sim C_{12}$ ジカルボン酸又はその塩を含有する。本発明のその他の態様においては、冷却液組成物は約2.0重量%～約3.0重量%の $C_8 \sim C_{12}$ ジカルボン酸又はその塩を含有できる。

【0019】これらの酸の塩は好ましくは、限定はされないが、アンモニウム、テトラアルキルアンモニウム、及びアルカリ金属塩であり、また、例えば、リチウム、ナトリウム、及びカリウムの陽イオンを含む。しかし、ナトリウム及びカリウム塩がより好ましいことが判る。

【0020】本発明の冷却液組成物は更に耐食性添加剤を含む。この耐食性添加剤は有機添加剤であるか、又は無機添加剤であってもよい。有機耐食性添加剤の例はベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、スルホン酸塩、及びイミダゾリンを含む。好ましくは、本発明の冷却液組成物はトリルトリアゾール及び/又はメルカプトベンゾチアゾールを含む。この有機耐食性添加剤は、好ましくは、約0.05重量%～約0.5重量%の変動量で含まれる。より好ましくは、前記冷却液組成物は約0.1重量%～約0.5重量%のそれぞれの有機耐食性添加剤を含有する。

【0021】また冷却液組成物は無機の耐食性添加剤を含有できる。無機耐食性添加剤はホウ酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、及びモリブデン酸塩を含む。これらの無機耐食性添加剤は、すぐ使用できる配合物用として、約0.0重量%～約5.0重量%の範囲の濃度で使用される。この無機耐食性添加剤は塩、好ましくは、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩、及びアルカリ金属塩として供給できる。好ましい冷却液組成物は2又はそれ以上の種類の無機耐食性添加剤を含有する。

【0022】好ましい態様において、前記冷却液組成物はモリブデン酸を含み、またメルカプトベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、ケイ酸塩、亜硝酸塩、及び硝酸塩から成る群から選ばれた少な

くとも1つの耐食性添加剤を含む。塩基性冷却液組成物は選択する用途に応じて変性されて、冷却液装置の成分のアルミニウム保護を向上させる。例えば、硝酸塩及びケイ酸塩はアルミニウムを保護することが知られている。ホウ酸塩及び亜硝酸塩は鉄金属を保護するために添加でき、またベンゾトリアゾール及びトリルトリアゾールは銅及び黄銅を保護するために添加できる。更に、ヘビードューティー用として、冷却液組成物は可変量のアルカリ金属亜硝酸塩を含むことができ、これによりヘビードューティーディーゼルエンジンのシリンダーライナーの点食に対する保護が向上する。冷却液組成物は約0.0重量%～約0.5重量%のそれぞれ所望の添加剤を含有できる。より好ましくは、冷却液組成物は約0.05重量%～約0.5重量%の添加剤、更により好ましくは約0.1重量%～約0.5重量%の添加剤を含有できる。

【0023】また冷却液組成物は緩衝剤を含有できる。緩衝剤は公知の通常使用されている緩衝剤から選択できる。選択された緩衝剤は耐食性と緩衝性の両方を示すことを当業者は理解できるであろう。例えば、安息香酸塩、ホウ酸塩及びリン酸塩は特定の配合において緩衝性と耐食性の両方を提供できる。好ましい緩衝剤の例はホウ酸塩及びリン酸塩を含む。好ましい態様では、緩衝系は混合されたリン酸塩/ホウ酸塩緩衝系を含む。エンジン製造業者、政府機関及び/又は消費者は選択された緩衝系を望むか、又は要求することを当業者は理解できるであろう。緩衝剤の選定は本発明の実施に重要ではないが、緩衝剤は最終使用者の要望に適合するように選定できる。また塩基を冷却液組成物中に含有させて、所望のpH水準にpHを調整できる。本発明に使用される塩基の具体例は公知の使用されている塩基。例えば、 KOH 、 $NaOH$ を含む無機塩基、及び $NaHCO_3$ 、 K_2CO_3 及び Na_2CO_3 のような有機塩基を含む。従って、緩衝系及び塩基は約7.5～約11 pH単位のpH水準を有する冷却液組成物を提供できるように調整できる。より好ましくは、緩衝系及び塩基は約8.0～約9.0 pH単位のpH水準を有する冷却液組成物を提供できるように選定される。

【0024】十分に調整された冷却液は一般に種々の添加剤、例えば、脱泡剤、スケール防止剤、界面活性剤、洗浄剤、及び染料を含有する。脱泡剤の具体例はケイ素脱泡剤のような成分(単独又は組合せ)、ポリエトキシ化グリコール、ポリプロピキシ化グリコール、又はアセチレングリコールのようなアルコール類を含む。スケール防止剤の具体例は、例えば、リン酸エステル、ホスフィノカルボキシレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ステレン・無水マレイン酸、スルホネート、魚水マレイン酸共重合体、アクリレート・スルホネート共重合体、等の成分の単独又は組合せを含む。本発明で使用される界面活性剤はアルキルスルホネート、アクリ

9

ルスルホネート、リン酸エステル、スルホスクシネート、アセチレングリコール、及びエトキシ化アルコールを単独又は組合せで含む。洗滌剤は、例えば、リン酸エステル界面活性剤、ナトリウムアルキルスルホネート、ナトリウムアリアルルスルホネート、ナトリウムアルキルアリアルルスルホネート、線状アルキルベンゼンスルホネート、アルキルフェノール、エトキシ化アルコール、カルボン酸エステル、等の非イオン及び／又は陰イオン成分を含む。

【0025】本発明の冷却液組成物は均一な組成物を形成するために混合される。各成分の添加順序は本発明の実施に重要ではない。しかし、冷却液組成物が十分に混合され、そして全ての成分が最適な性能を得るために十分に溶解されることが望ましい。上述したように、一つの好ましい態様では、冷却液組成物はすぐ使用できる配合物として、即ち、予め希釈された配合物として供給される。このように供給される場合、すぐ使用できる配合物は更に凝固点降下剤を含有できる。この凝固点降下剤は種々の公知及び／又は一般に使用される凝固点降下剤から選択できる。一般に使用される具体例は、例えば、

プロパノール、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、等を含む。冷却液組成物が調製される場合、凝固点降下剤は冷却液組成物の合計重量に基づいて約30重量%〜約70重量%の量で添加される。またすぐ使用できる冷却液組成物は可変量の水を含有できる。

【0026】その他の態様では、本発明の冷却液組成物は液体濃縮物として供給できる。一般に、液体濃縮物はアルコール又はグリコールを含み、また更に、必要ではないが、添加剤を溶解するための少量の水を含有できる。液体濃縮物は冷却装置に供給され、そして液体冷却液を形成するために水で希釈される。最適な性能を得るために、液体濃縮物は使用前に十分に水と混合されるべきである。必要ではないが、混合室としての放熱器を使用するよりも、液体濃縮物をむしろ冷却液系に添加する前に、冷却液と予備混合することが好ましい。

【0027】アジピン酸を含有する冷却液組成物はこの酸又はその塩を含まない組成物に比べて優れた耐食性を示す。この冷却液組成物は冷却装置中の冷却液による腐食に対してアルミニウム及び鉄金属を保護する能力を向上させる。

【0028】本発明の冷却液組成物は硬水中で予期しない効果又は増大した保護を与える。ディーゼルエンジン及び乗用車のエンジンの冷却装置が冷却液媒体の一部として水を含むことは異常ではない。また運転中に、冷却装置はしばしば腐蝕又は蒸発により液体を失う。従って、運転者は水のような組成物を冷却装置に供給する。この組成物は概して硬水であり、これは世界の多くの地域で観察される。硬水は冷却装置の成分に多くの悪影響を与える。この悪影響は金属表面、特に鉄及びアルミニウム

(6)

特開2002-97461

10

の表面の腐食を増大させる。更に、硬水はある種の耐食性成分に対し不溶性の問題を生じる。例えば、カルシウム及びマグネシウムの塩を含有する硬水は添加剤を沈澱又はゲル化させる。これはエンジン保護を低下させ、そして腐食を増大させる。典型的な幹線道路用のヘビードューティディーゼルエンジンの冷却装置においては、その流量は毎分80〜150ガロンの範囲内にある。これは流速が毎秒8〜10フィートに達することを意味する。半田及びアルミニウムは高い流速の効果に敏感であることを試験は証明した。これらの効果は固体又はゲル化した添加剤の添加により低下する。

【0029】アジピン酸を添加すると、硬水に接触するアルミニウム成分の保護を極めて増大させることが予想外に判明した。例えば、ケイ酸塩のような添加剤が冷却液組成物から沈澱すると、溶解したケイ酸塩により既に与えられていた望ましいアルミニウムの保護が急激に低下する。どのような理論にも拘束はされないが、アジピン酸及びその塩がアルミニウム金属の保護を極めて向上させ、またこの効果の少なくとも一部が添加剤の沈澱を減少させるのに寄与すると考えられる。

【0030】アジピン酸を冷却液組成物に添加すると、アルカリ金属陽イオン、特にカルシウム及びマグネシウムとキレート化するか、又は結合することにより、金属表面の保護を向上させると考えられる。これらの陽イオンは熱い金属表面上にスケールを蓄積させるのに貢献する。このスケールは冷却装置中の通路を通じて流れを劇的に低下又は停止させる。また前記スケールは熱い金属表面から冷却液への効率的な熱伝達を阻害するであろう。陽イオンのキレート化は熱い表面上のスケールの生成を低下させ、そしてスケール蓄積の有害な効果を大幅に低減する。

【0031】また硬水中のアジピン酸は冷却装置の多くの金属成分、特にアルミニウム成分上に薄い表面被膜を形成できることが判明した。この被膜は数オングストロームまでの厚さを有する。限定はされないが、この被膜は金属表面を腐食から保護するが、熱伝達に大きくは影響を与えない。

【0032】使用中の冷却装置に組成水を供給することに加えて、運転者はしばしば追加の冷却添加剤をその冷却装置に添加できる。一般に、追加の冷却添加剤は上述のような種々の耐食性剤を含む。運転者が耐食性添加剤の選択成分を与えずとも珍しくはない。特に、陸上のディーゼルエンジンの冷却装置における亜硝酸塩の水準が冷却装置のアルミニウム及び半田成分に有害になる水準まで増大することが判明した。本発明はアルミニウム表面の保護を高めて、与えずによる欠点を改善する。またモリブデン酸塩と有機二酸が鉄金属及びシリンドーライニングを保護することが確認された。耐食性が向上するため、選択された添加剤、例えば、亜硝酸塩の濃度を低減できる。その結果、運転者が冷却装置に亜硝酸

50

(7)

特開2002-97461

11

酸塩を過剰に与える可能性を減少させる。

【0033】本発明及びその利点を更に理解するために、下記の実施例を提供する。しかし、これらの実施例は例示のためであり、何ら限定するものではないことが理解されるであろう。

【0034】

【実施例】濃縮冷却液組成物を得るために、表1に示された特定成分を塩基性不凍液溶液中で化合させることにより表1の実施例1～5で示す5種類の冷却液組成物を調製した。前記塩基性不凍液溶液は最終不凍液配合物の合計重量に基づいて、重量%で、95%エチレングリコール、ホウ酸ナトリウム(0.20%)、モリブデン酸ナトリウム(0.30%)、メルカプトベンゾチアゾール*

12

メル(MBT)(0.40%、50%活性)、トリルトリアゾール(0.20%)、ケイ酸ナトリウム(0.10%)、界面活性剤、スケール防止剤、及び脱泡剤(0.05%)を含有する。次にそれぞれの濃縮冷却液組成物を約300ppmの硬度を有し、約8.3～約8.5のpHを有する水で希釈して、実施例1～5で示された冷却液組成物を得た。次いでこれらの冷却液組成物はASTM D-2809標準テスト法に基づき、キャピテーション腐食及び腐食及び浸蝕・腐食の小規模試験に関して以下に示すように評価された。

【0035】

【表1】

濃縮された冷却液組成物

成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
アジピン酸	1.0%	---	---	0.20%	0.20%
セバシン酸	---	1.00%	---	---	---
ジドデカン 二酸	---	---	1.0%	1.4%	1.4%
NaNO ₂ (亜硝酸 塩)	0.36%	0.36%	0.36%	0.36%	0.20%
試験方法					
ASTM D-2809	6	7	7.8	7	8
侵食腐食 小規模試験	0.4mg	12.4mg	87mg	4.8mg	4.9mg

* 実施例1～5は2つの試験方法に関して300ppmの硬度を有する水で50:50に希釈された。

【0036】侵食腐食の小規模試験方法

この試験方法は半田及びアルミニウム成分に対する高流速の効果を評価するのに役立つ。3個の予め秤量された束を有する取付け具が流動装置のラインに設置された。流速及び温度は試験を通じて一定に保持された。アルミニウム試験片を試験に直流接続した。試験の持続期間は7日であった。試験の終了時に、侵食腐食に基づく減量をアルミニウム試料について測定した。このフロースタンドは15ガロン(57リットル)の試験溶液を毎分5～50ガロン(毎分19～190リットル)の割合で流すことができ、また3セットの試験束(15/8インチ(5.1cm)直径のラジエーターホース)を保持することができるループを備える。試験取付け具は3セットの試験束(長さ17インチ(43cm))を保持できる。

【0037】A. 試験片及び試験溶液の調製

試験片：アルミニウム及び鋳鉄のサンプルはASTM D-1384ガラス器試験で使用された形式のものである。試験用の種々のアルミニウム合金はアラバマ州、MunfordのMetal Samples株式会社から入手できる。このサ

ンプルは試験前にこれらをアセトン中に入れてプロセス油を除去することにより清浄化された。これらのサンプルを吸水性のタオルに包み、そして乾燥のためにデシケーターに入れた。試験溶液は不凍液とSCA配合物を300ppmの硬水中で化合させることにより調製された。この硬水はリットル当たり277mgのCaCl₂、123mgのMgSO₄・7H₂O、及び210mgのNaHCO₃を含有した。

【0038】B. 試験方法

1. サンプルは略0.1mgであった。次いで、ASTM D-1384ハードウェアを用いて、試験束を次の順序で準備した：テフロン(R)スペーサ、アルミニウム試験片、スチールスペーサ、鋳鉄試験片、スチールスペーサ、アルミニウム試験片、テフロン(R)スペーサ。試験束を試験取付け具に固定するために、黄銅の機械ねじを前記取付け具と試験束を通して挿入した。各束のアルミニウム試験片は同じ合金から構成された。

【0039】2. 全ての束を同じ順序で準備した。別の束を試験取付け具に取り付けて、取付け具上の各束間が4インチになるようにした。

13

3. 試験取付け具をフローループ中に置いて、漏洩を防ぐために密封を確実にした。

【0040】4. 試験液を88℃(190華氏)に加熱し、そして前記フローループを通して真直ぐに流した。

5. 試験取付け具を横断して適正な流速を得るために、流量を調節した。

【0041】6. 試験の終了時に、試験取付け具をフローループから取外した。

7. 試験束を分解して、ASTMD-1384に従って10 洗浄した。サンプルを乾燥した後、サンプルの重量が略0.1mgであることを確認した。

【0042】C. 計算

減量=A-B=C, ここでA=試験前の重量, B=試験後の重量、及びC=減量。

【0043】それぞれの試験束の形状に基づき、各合金を2回処理した。20%以内の単一合金の各減量及びミリグラムで表される平均減量が報告された(J.A. Worden, J.F. Burke & T. Cox, "10.8リットルディーゼルエンジン用のアルミニウム冷却装置成分の発展", SAE Technical Paper Series 960643 46~59頁, 1996年、参考用として記載)。

【0044】表1から明らかなように、アジピン酸を含む冷却液組成物は硬水の存在下でアルミニウム保護を向上させる。更に、実施例4及び5で観察されるように、冷却液添加剤の合計重量に基づいてアジピン酸を0.2重量%のように低含量で含有させると、アルミニウム保護が向上する。図1及び図2は浸蝕腐食試験を実施された2つのアルミニウムクーボンの部分の走査像である。クーボン10は実施例1の冷却液配合物に浸漬された。クーボン20は実施例3の冷却液配合物に浸漬された。クーボン20はクーボン10よりも表面の浸食が著しく大きいことが容易に観察できる。最初の研磨マー

(8)

特開2002-97461

14

*クがクーボンの幅を横断して伸びる一連の実質的に平行な線又は傷として、クーボン10の表面に見られる。これに対し、クーボン20は点食され、また最初の研磨マークが見られない。クーボン20の表面は十分に浸食され、研磨マークが除去された。

【0045】更に、アジピン酸を添加すると、亜硝酸塩とトリブデン酸塩の存在下でアルミニウムと鉄の表面の保護を向上させることが理解される。他の態様では、アジピン酸とセバシン酸を含む有機酸成分を添加すると、冷却装置の金属表面の保護が向上する。

【0046】本発明は当業者が想到できる修正を含む。本発明で具体化された組成物及び方法は、本発明の精神を逸脱することなく、当業者が想到できるように、変更され、再整理され、置換され、削除され、複製され、組合せられ、又は他の方法に加えることができる。またこれらの方法に含まれる種々の段階、工程、手順、技術、相、及び操作は、当業者が想到できるように、変更され、再整理され、置換され、削除され、複製され、組合せられてもよい。

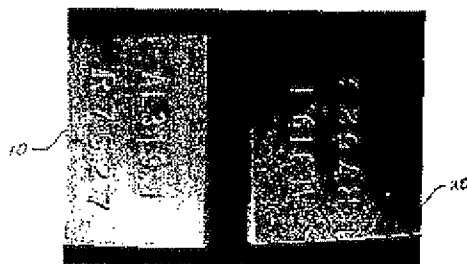
【0047】更に、作用の理論、証拠、又はここに述べられた発見は本発明の理解を高めるためであって、本発明の範囲をこれらの理論、証拠、又は発見に従属させるものではない。本発明は図面、実施例、及び上述の説明で詳細に説明され、記述されたが、これらは例示のためであり、特徴を限定するものではない。好ましい態様のみが示され、記述され、そして本発明の精神の範囲内にある全ての変更と修正は保護されるべきである。

【図面の簡単な説明】

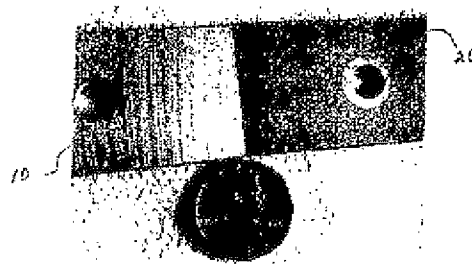
【図1】図1は浸食腐食小規模試験に従って異なるエンジン不凍液組成物中で評価された後の2種類のアルミニウムクーボンの走査像である。

【図2】図2は図1で示したクーボンの別の面の走査像である。

【図1】



【図2】



(9)

特開2002-97461

フロントページの続き

(71)出願人 594110468

100 BNA Corporate Ce
nter, Suite 500 Nashv
ille, Tennessee 37217,
U. S. A.

Fターム(参考) 4K062 AA03 BA08 BA10 BB01 BB04
BB06 BB18 BB22 FA03 FA05
GA01